Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 16, No. 1, 2013, 19-29
http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2013.16.1.19

피로인산구리용액으로부터 전기도금 된 Cu 필름의 특성에 미치는 도금조건의 영향

신동율 · 심철용† · 구본급† · 박덕용†*

㈜ 심텍, †한밭대학교 신소재공학과

(2013년 1월 13일 접수 : 2013년 2월 1일 채택)

Effect of Deposition Conditions on Properties of Cu Thin Films Electrodeposited from Pyrophosphate Baths

Dong-Yul Shin, Chulyong Sim†, Bon-Keup Koo†, and Deok-Yong Park†*

Simmtech Co., Ltd., Chungju, Chungcheongbuk-Do 361-290, Republic of Korea
†*Department of New Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Republic of Korea*

(Received January 13, 2013 : Accepted February 1, 2013)

초 록

피로인산구리용액에서 전기도금공정을 이용하여 상온과 55ºC에서 각각 제조된 Cu박막의 특성에 미치는 전류밀도, 도금용액 온도, pH의 영향에 대한 연구를 수행하였다. 전류효율은 전류밀도가 증가함에 따라 감소하였으나, 도금용액의 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 pH 는 전류효율에 거의 영향을 미치지는 않았으며, 상온과 55ºC에서 모두 90% 이상으로 측정되었다. 상온에서 전기도금 된 Cu 박막의 잔류응력은 전류밀도의 증가에 따라 감소하며, 60 mA/cm^2 이상에서는 거의 0에 근접하였다. 55ºC에서 전기도금 된 Cu 박막은 0~40 MPa의 잔류응력을 나타내었다. 상온에서 도금하는 경우 수지상 표면 형상이 30 mA/cm^2 이상의 전류밀도로부터 관찰되었고, 55ºC에서는 100 mA/cm^2 이상의 전류밀도부터 관찰되었다. 상온과 55ºC의 도금용액으로부터 전기도금 된 Cu 박막은 거의 (111) 피크들로 구성되어 있다. 특히 55ºC, 30 mA/cm^{2}에서 전기도금 된 Cu 박막의 경우 (111) 피크의 강한 우선방향을 나타내었다.

Abstract : Effects of current density, electrodeposition temperature and solution pH on properties of Cu thin films electrodeposited from pyrophosphate bath were investigated. Current efficiency was decreased with increasing current density and increased with increasing temperature. But solution pH slightly influenced on current efficiency and current efficiency was measured to be above 90% at both room temperature and 55ºC. Residual stress of Cu thin film electrodeposited at room temperature was decreased with increasing current density, while current density reaches to 60 mA/cm^2 or more, stress became close to zero. Cu thin films electrodeposited at 55ºC exhibited the residual stress range of 0~40 MPa. At room temperature, dendritic surface morphology was observed above the current density of 30 mA/cm^2 and at 55ºC, above the current density of 100 mA/cm^2. Cu thin films electrodeposited from bath solution with room temperature and 55ºC mainly consisted of (111) peaks. Specially, Cu thin film electrodeposited at 30 mA/cm^2 and 55ºC exhibited strong preferred orientation of (111) peaks.

Keywords : FCCL, Electrodeposition, Current density, Pyrophosphate bath, Residual stress, Current efficiency

*E-mail: dypark@hanbat.ac.kr

1. 서 론

최근 노트북, 휴대폰, LCD, PDP 등과 같은 여러 가지 전자제품에 사용되는 인쇄회로기판(printed circuit board, PCB)은 소형화, 편리성, 경량화 및 고기능화와 함께 부가가치가 높은 유연한 연성인쇄회로기판(flexible printed circuit board, FPCB) 소재로 변화하고 있다.[1-3] FPCB의 원재료로 사용되고 있는 연성동박적층판(flexible copper clad laminate, FCCL)은 LCD 패널과 FPCB 회로 부품 상호간의 전기적인 신호를 연결해 주는 역할을 하며, OLED/LCD/PDP 구동용 IC 패키지 필름의 핵심소재이다. FCCL은 3층 혹은 2층으로 제조되고 있다. 3층 FCCL의 경우 유전체인 폴리이미드 층과 에폭시나 아크릴로 이루어진 접착제 층 그리고 회로가 형성되는 동박 층의 세 층으로 구성되어 있으며, 주로 PDP에 적용되는 TAB과 휴대폰에 사용되고 있다.[4] 한편 2층 FCCL은 접착제 없이 PI층과 동박 층으로 구성되어 있으며, 주로 LCD, OLED와 같은 COF(chip on flex) 용으로 사용되고 있다.

FCCL을 제조하기 위하여 Cu 박막/후막을 PI에 증착시키는 방법으로는 전기도금, 무전해도금, chemical vapor deposition(CVD), physical vapor deposition (PVD) 등의 다양한 방법들이 사용되고 있다. 균일한 Cu 막을 증착시킬 수 있는 장점을 갖고 있는 CVD의 경우, 높은 공정 온도, 느린 증착속도의 단점을 갖고 있다. 또한, 공정이 간단하고 비교적 균일한 필름을 빠른 속도로 증착시킬 수 있는 스퍼터링의 경우, 나쁜 step-coverage 및 hole filling이 되지 않는 단점을 갖고 있다. 전기를 사용하지 않고 전해질 용액 내의 촉매작용에 의해 Cu가 도금되는 무전해 도금의 경우, 느린 증착속도 및 필름에 많은 void를 형성시키는 단점을 나타내고 있다. 이들에 비해 전기도금 공정을 이용하여 Cu 박막을 제조하는 경우, 빠른 증착속도, 낮은 증착온도(상온 혹은 100°C 이하), 두께 조절의 용이, 낮은 제조비용, 복잡한 형상의 물체에 증착가능성 등의 여러 가지 장점을 갖고 있다. 이러한 장점들로 인하여 최근에 MEMS/NEMS, LIGA, IC chip, 자기기록매체, FCCL 등의 다양한 분야에 사용되고 있다.[5]

폴리이미드에 Cu의 증착은 우선 PVD에 의한 100 nm 정도의 Cr 층(PI와 Cu 층의 접착 역할)을 먼저 형성시키고, 100 nm 정도의 Cu 시드(seed) 층을 형성시킨 후, 전기도금공정에 의해 원하는 두께의 Cu 층을 전착시키게 된다. 전기도금 공정에 의한 Cu 박막의 도금은 Cu도금용액 중에서 1가의 Cu 이온(Cu^+) 혹은 2가의 Cu 이온(Cu^{2+}) 의 어느 것으로부터도 가능한데 1가 이온은 주로 시안화구리(CN) 도금용액이 사용되고, 2가 이온은 황산구리, 피로인산구리, 붕불화구리, 술파민산구리의 도금용액이 사용된다. 이들 중 피로인산구리 용액을 사용한 전기도금 방법은 주로 하지도금, 침탄방지, 프린트 기판도금용으로 사용 되고 있다.[6] 피로인산구리 용액으로부터 전기도금된 Cu의 경우, Fe, Zn 등에 밀착력이 떨어지고 도금액 관리가 다소 복잡하며, 도금용액의 가격이 비싸다는 단점이 있으나, 전착이 균일하게 되고, 평활성이 좋으며, 무해한 알칼리성 도금액으로서 FCCL에 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 차세대 연성기판소재에 다양하게 사용되고 있는 FCCL 제조에 사용되는 Cu박막을 피로인산구리 도금용액을 이용하여 전류밀도, 용액의 온도, 용액의 pH를 변화시켜 전기도금공정에 의해 제조하였으며, 제조된 Cu 박막의 잔류응력, 표면 형상, 미세구조 및 전기화학적인 특성을 체계적으로 관찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

피로인산구리 도금용액으로부터 전기도금 공정을 사용하여 Cu 박막을 제조하기 위해 본 실험에서 사용된 전기도금 실험 장치의 개략도는 본 그룹에 의해 이미 제출된 논문에 나타내었다.[7] 본 연구에 사용한 도금용액의 조성 및 도금조건은 Table 1에 나타내었다. 도금용액은 1급 시약을 사용하였으며, 소수점 3째 자리까지 무게를 측정한 후 de-ionized water에 용해하여 제조하였다. 도금용액 중에 금속 구리(Cu)의 공급원으로서 피로인산구리($Cu_2P_2O_7{\cdot}4H_2O$)를 사용하였다. 피로인산구리 염이 물에 불용성이기 때문에 피로인산칼리($K_4P_2O_7$)를 먼저 용해한 후, 피로인산구리 염을 용해하였으며, 암모니아 수(NH_4OH)를 이용하여 pH를 10.2로 일정하게 하였다. $Cu_2P_2O_7{\cdot}4H_2O$ 와 $K_4P_2O_7$의 농도는 각각 0.2 M과 0.9 M이 되도록 하였다.

Table 1. Bath compositions and operating conditions (unless otherwise noted) for Cu thin films electrodeposited pyrophosphate baths (M = mol dm^{-3})

Chemicals/conditions		Concentration (M)
Chemicals	$Cu_2P_2O_7{\cdot}4H_2O$	0.2 M
	$K_2P_2O_7$	0.9 M
	NH_4OH	3 mL/L
Conditions	Current density	5~100 mA/cm^2
	Solution pH	8~11
	Temperature	Room temp. & 55°C
	Agitation	None
	Film thickness	3.7 μm

양극으로는 100 mm × 40 mm × 0.4 mmt의 Cu 판을 사용하였으며, 산화 스케일 및 불순물을 제거하기 위하여 양극 Cu판을 먼저 15 vol.% 황산(H_2SO_4)에 약 1분 동안 침지하여 산세 후 초순수로 수세하는 전처리 공정을 행한 후 사용하였다. 음극으로는 일정한 도금표면적 7.74 cm^2를 갖는 copper test strip(PN 1194, Specialty Testing & Development Co.)을 사용하였다. Cu 박막의 잔류응력의 측정은 deposit stress analyzer (Model 683, Specialty Testing & Development Co.)를 사용하여 deflection method로 측정하였으며,[7] Stoney에 의해 제시된 방정식을 이용하여 계산하였다.[8-10] Cu 박막의 도금은 copper test strip의 두 개의 다리 중 한쪽 면은 얇은 폴리머(polymer) 필름으로 라미네이션하여 Cu 박막이 도금이 되지 않도록 되어 있으며, 다른 한쪽 면은 폴리머 필름으로 라미네이션이 되어 있지 않아 Cu 박막이 도금 되도록 되어 있다. 실험에 사용된 도금조는 polycarbonate 수지의 플라스틱 용기를 사용하였고, 도금조의 양 끝 쪽에 양극인 Cu판을 각각 설치하고, 잔류응력 측정을 위해 각각의 Cu 양극으로부터 7.5 cm 떨어진 가운데에 음극인 copper test strip을 설치하였다.[7] 도금 전, 음극으로 사용된 copper test strip은 에탄올로 3분 동안 탈지한 후 2분 동안 10~15 vol.% 황산으로 산세 하였다.

전류효율을 측정하기 위하여 이론 값은 Faraday의 법칙에 의하여 계산하였으며, 샘플에 전기도금 된 Cu의 무게변화를 소수점 4째 자리의 정밀도를 갖고 있는 저울(OHAUS, model EPG 214C)을 사용하여 측정하여 이론 값과 비교하였다.[7] 전류공급은 EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat (Model 263A 혹은 273)를 사용하였다.

전류밀도가 전류효율, Cu 박막의 표면형상, 잔류응력, 미세조직에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 5~100 mA/cm^2 범위에서 전류밀도를 변화시켰으며, 전류밀도 외의 다른 조건 ($Cu_2P_2O_7{\cdot}4H_2O$ 농도: 0.2 M, $K_4P_2O_7$ 농도: 0.9 M, 용액 pH: 10.2, 도금 두께: 약 3.7 μm)들은 일정하게 하였다. 도금용액은 전기도금 과정 중에 교반을 하지 않고 상온과 55°C에서 실시하였다. 또한 pH가 미치는 영향을 관찰하기 위하여 pH를 8.0~11.0까지 변화시켰으며, pH외에 다른 조건 ($Cu_2P_2O_7{\cdot}4H_2O$ 농도: 0.2 M, $K_4P_2O_7$ 농도: 0.9 M)들은 일정하게 하였다. 상온에서는 10 mA/cm^2의 전류밀도에서 전기도금을 하는 경우 Cu 박막이 가장 매끄러운(smooth) 표면형상을 나타내었으나, 55°C의 도금온도에서는 20 mA/cm^2에서 가장 매끄러운 표면형상을 나타내었다. 따라서 pH 변화 실험을 상온에서 실시한 경우에는 10 mA/cm^2로 전류밀도를 일정하게 하였으며, 도금시간은 1,000 sec(도금 두께: 약 3.7 μm)로 고정하여 실시하였다. 그러나 55°C에서는 20 mA/cm^2로 전류밀도를 일정하게 하였으며, 도금시간은 1,000 sec(도금 두께: 약 7.4 μm)로 고정하여 실시하였다. 상온과 55°C의 경우 모두 도금용액의 교반은 하지 않았다. pH 조절은 NH_4OH와 H_3PO_4를 사용하여 조절하였다.

표면 형상은 SEM(scanning electron microscope, Model JSM-6300, JEOL Ltd.)을 사용하여 관찰하였고, 또한 전기도금 된 Cu 박막의 미세조직은 XRD(X-ray diffractometer, Model D/MAX 2500H, RIKAKU)로부터 얻어진 회절 피크를 분석하여 관찰하였다. XRD 분석은 Cu K_α radiation을 사용하였으며, 0.03°/sec, 30~100°의 2θ 범위에서 1초의 dwell time을 사용하여 측정하였다. 전기도금 된 Cu 박막의 결정입자의 크기는 XRD 회절피크를 가지고 Scherrer 공식을 이용하여 계산하였다.[11]

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 피로인산구리 도금용액으로부터 전기도금

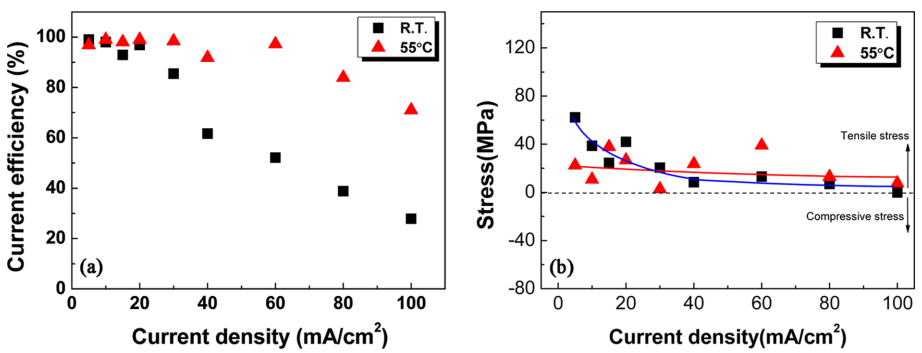

Fig. 1. Dependence of current efficiency and residual stress of Cu thin films on current density at room temperature and 55°C: (a) current efficiency and (b) residual stress.

된 Cu 에서, 전기도금 시 음극에 가해지는 전류밀도와 도금온도가 전류효율 및 Cu 박막의 잔류응력에 미치는 영향을 나타낸다. Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 상온에서 전기도금을 한 경우, 5~25 mA/cm^{2}의 전류밀도에서는 90% 이상의 높은 전류효율을 나타내지만, 30~100 mA/cm^{2}의 전류밀도에서는 전류효율이 약 85%로부터 약 30%까지 급격히 감소하였다. 한편 55ºC에서 전기도금을 한 경우 5~60 mA/cm^{2}의 전류밀도 범위에서 90% 이상의 높은 전류효율을 나타냈으며, 80~100 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 전류효율은 약 84%로부터 약 70%까지 서서히 감소함이 관찰되었다. 피로인산구리 도금용액에서 도금된 Cu는 상온과 55ºC에서 전기도금 하는 경우 모두 전류밀도가 높아질수록 전류효율은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 상온에서 Cu 전기도금을 하는 경우 5~20 mA/cm^{2}의 범위에서는 광택이 있는 Cu 박막이 얻어졌으나 30~100 mA/cm^{2}의 범위에서는 광택이 없는 검붉은색의 Cu 박막이 얻어졌다. 55ºC에서 전기도금을 한 경우 5~60 mA/cm^{2}의 전류밀도 범위에서는 광택이 있는 Cu 박막이 얻어졌으나 80~100 mA/cm^{2}의 범위에서는 광택이 없는 검붉은색의 Cu 박막이 얻어졌다. 본 연구의 피로인산구리 도금용액에서 전류밀도의 증가에 따른 전류효율의 감소 결과와는 달리, 황산(sulfate)구리 도금용액으로부터 전기도금 한 Cu의 경우, 모든 전류밀도 범위에서 약 100%에 가까운 전류효율을 나타낸다고 보고 되었으며,[12] 본 연구팀에 의해서 발표된 황산구리 도금용액에서도 1~100 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 약100%에 가까운 전류효율을 나타낸다고 보고된 논문에서도 같은 경향을 발표했다.[5] 따라서 Cu도금 시 전류효율은 도금용액을 구성하는 음이온의 종류[sulfate(황산) 혹은 pyrophosphate(피로인산)]에 따라 강하게 의존함을 알 수 있다. 또한 피로인산구리 도금용액에서 전류밀도가 30~100 mA/cm^2(상온)와 80~100 mA/cm^2(55ºC)인 범위에서 낮은 전류효율 및 구리 광택이 나는 좁은 전류밀도 범위[5~20 mA/cm^2(상온)와 5~60 mA/cm^2(55ºC)]에 대한 원인은 도금용액을 구성하는 음이온의 종류에 강하게 영향을 받기 때문이라 할 수 있다. 황산구리 도금용액에서는 전류밀도가 높은 경우에도 음극표면에 도금용액 중의 Cu^{2+} 이온의 공급이 원활하여 100%에 가까운 전류효율이 얻어진다. 그러나 피로인산구리도금용액에서는 Cu를 수용액에 용해하기 위하여 사용된 피로인산칼리($K_4P_2O_7$)가 Cu^{2+} 이온과 착이온을 형성(complexing)하게 된다. 착이온 형성 효과로 인하여 도금용액 중의 Cu^{2+} 착이온의 이동속도가 느려지며, Cu^{2+} 착이온의 공급이 원활하지 못하여 높은 전류밀도에서 전류효율의 감소를 초래한다고 판단된다. 전류밀도가 높은 경우 100%의 전류효율을 나타내기 위해서는 음극표면쪽으로 도금용액 내의 Cu^{2+} 착이온의 확산속도가 커서 Cu^{2+}의 환원이 원활하게 이루어져야 하기 때문이다. 이는 낮은 전류밀도의 경우 거의 100%에 가까운 전류효율이 얻어지는 것과 비교하면 명확하다. 일반적으로 피로인산구리도금의 경우 광택제를 첨가하여 시안화구리 스트라이크를 한 후에 도금을 하는 경우, 평활성도 좋고 저전류밀도부까지 광택이 좋은 도금을 할 수 있다고 알려져 있다.[6] 본 연구에서 상온에서 도금을 하는 경우, 높은 전류밀도에서 낮은 전류효율은 Fig. 2에서 관찰되는 것처럼 30~100 mA/cm^{2}의 범위에서 만들어지는 수지상 표면형상의 형성과 깊은 관련이 있다고 판단된다. 즉 Cu 박막의 표면 형상과 전류밀도가 증가함에 따라 전류효율의 급격한 저하는 서로 밀접한 연관이 있다고 판단되며, Fig. 2에서 이에 대하여 보다 자세히 논의 될 것이다. Fig. 1(a)에서 상온에서 전기도금을 하는 경우 35 mA/cm^{2}의 전류밀도 범위까지 높은 전류효율(90% 이상)이 관찰되었다. 55ºC에서 전기도금을 하는 경우 60 mA/cm^{2}까지 높은 전류효율이 얻어졌으며, 100 mA/cm^{2}의 전류밀도에서도 약 70%의 비교적 높은 전류효율이 얻어졌다. 또한 피로인산구리도금을 55ºC에서 행하는 경우 5~60 mA/cm^{2}의 범위에서 광택이 있는 Cu 박막이 얻어지지만, 80~100 mA/cm^{2}의 전류밀도 범위에서는 광택이 없는 검붉은색의 Cu 박막이 형성되었다. 상온과 55ºC에서 검붉은색 Cu 박막이 형성되는 전류밀도 범위에서 관찰되는 낮은 전류효율은 Cu 박막의 표면형상과 전류효율 사이에 서로 밀접한 연관이 있음을 보여준다고 판단되며, Fig. 3에서 이에 대하여 자세히 논의할 것이다. 피로인산구리 도금용액에서 전류밀도 및 도금용액의 온도가 전류효율에 상당한 영향을 미치는 것을 Fig. 1(a)로부터 알 수 있다. 지금까지 피로인산동의 전기도금과 관련하여 전류밀도나 도금용액의 온도변화가 전류효율에 미치는 영향 등은 자세히 보고되지 않고 있다.[6]

한편, Fig. 1(b)에서 관찰할 수 있는 바와 같이 상온에서 전기도금을 한 경우, 5 mA/cm^{2}의 전류밀도에서는 Cu 박막이 약 62 MPa의 비교적 높은 잔류응력을 나타냈다. 40 mA/cm^{2}의 전류밀도까지 잔류응력은 점차로 감소하는 경향을 보이며(약 8 MPa), 50 mA/cm^2 이상의 전류밀도에서는 약 10 MPa 미만을 유지함이 관찰되었다. 그러나 55ºC에서 전기도금 하는 경우, 잔류응력은 약 40 MPa 미만에서 랜덤한 분포를 나타내고 있음을 관찰할 수 있다. 피로인산구리 도금용액으로부터 전기도금된 Cu 박막의 잔류응력은 모두 인장응력(tensile stress) 모드를 나타내었다. 본 연구에서 관찰한 바와 같이 전류밀도의 변화에 따라 상당한 잔류응력의 변화가 일어남에도 불구하고 이에 대한 상

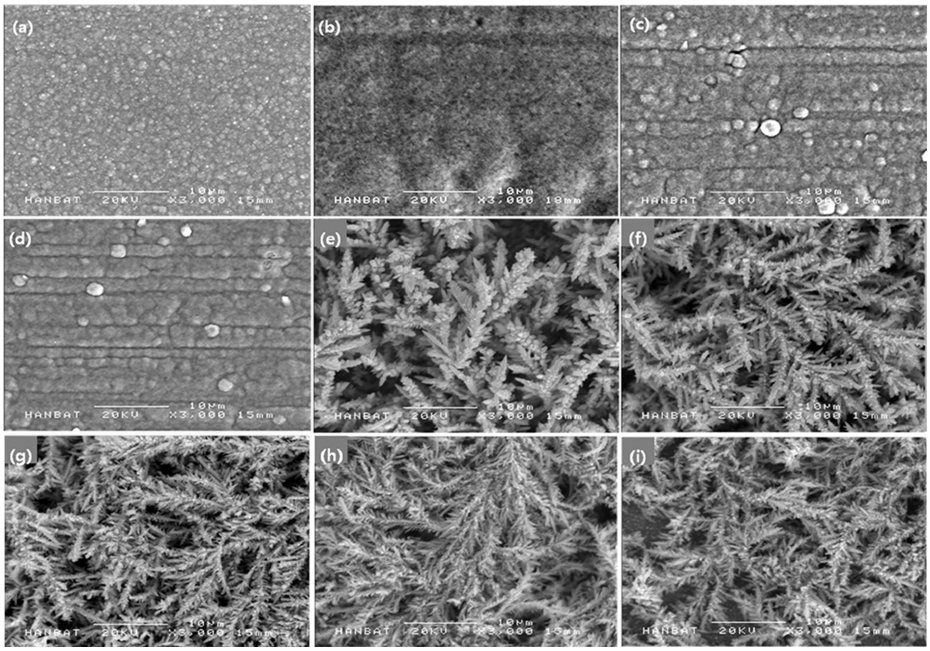

Fig. 2. Dependence of surface morphology on current density in Cu thin films electrodeposited at room temperature: (a) 5 mA/cm^2, (b) 10 mA/cm^2, (c) 15 mA/cm^2, (d) 20 mA/cm^2, (e) 30 mA/cm^2, (f) 40 mA/cm^2, (g) 60 mA/cm^2, (h) 80 mA/cm^2, and (i) 100 mA/cm^2.

세한 보고는 이루어지지 않고 있다. 많은 공업용 혹은 장식용 분야에 사용되는 전기도금에 의하여 제조된 Cu의 경우, 약 –40 MPa의 압축응력으로부터 약 55 MPa의 인장응력을 나타낸다고 보고되었다.[13] 또한 전기도금에 의하여 제조된 Cu의 잔류응력은 도금용액의 종류(음이온의 종류, 화학성분) 및 제조조건(전류 밀도, 도금용액의 온도, 불순물, 첨가제)에 의존한다고 보고되었다.[14-16] 본 연구의 피로인산구리 도금용액에서 상온 및 55°C에서 전류밀도 변화에 따른 약 0 MPa~약 62 MPa의 응력은 인장응력 구간에서 상기에 보고된 결과와 잘 일치함을 보여주고 있지만, 압축응력은 측정되지 않았다. 또한 황산구리 용액으로부터 상온에서 전기도금에 의해 얻어진 Cu의 경우, 전류밀도 변화에 따라 약 10 MPa~약 20 MPa 사이의 비교적 낮은 인장응력이 측정되었다.[5] 따라서 도금용액을 구성하는 음이온의 종류가 전기도금 된 Cu의 잔류응력에 상당한 영향을 미침을 알 수 있다.

피로인산구리 도금용액으로부터 상온에서 전기도금 된 Cu박막에 대하여, 음극에 가해지는 전류밀도가 표면형상에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 5 mA/cm^{2}의 전류밀도의 경우 Cu 박막은 nodule 형상의 표면구조를 나타내고 있으며, 10 mA/cm^{2}의 전류밀도에서는 비교적 매끄러운 표면형상을 나타내었다. 그러나 15~20 mA/cm^{2}의 전류밀도 구간의 경우 줄무늬 및 구형입자가 동시에 성장하는 표면형상을 나타내었다. 한편 30~100 mA/cm^{2}의 전류밀도에서는 Cu 광택의 박막을 형성하지 못하고 검붉은 색의 수지상 형태의 성장모드를 나타내었으며, 전류밀도가 높을수록 수지상의 크기가 작아지는 경향을 나타내었다. 상온의 도금용액에서 전기도금을 한 경우 표면형상은 전류밀도가 증가함에 따라 nodule 형상(5 mA/cm^2) → 매끄러운 형상(10 mA/cm^2) → 줄무늬 및 구형입자 형상(15~20 mA/cm^2) → 수지상 형상(30~100 mA/cm^2)으로 변화함이 관찰되었다. Fig. 2의 전류밀도 변화에 따른 표면형상의 변화를 Fig. 1(a)의 전류효율과 비교하면, 5~20 mA/cm^{2}의 전류밀도는 광택이 있는 Cu 박막이 형성되는 전류밀도 범위이다. 즉 5~20 mA/cm^{2}의 전류밀도 구간에서는 Cu 박막의 표면 형상이 nodule 형상(5 mA/cm^2), 매끄러운 형상(10 mA/cm^2), 줄무늬 및 구형입자 형상(15~20 mA/cm^2)인 경우로서 비교적 높은 90% 이상의 전류효율이 측정되었다. 그러나 30~100 mA/cm^{2}의 전류밀도 구간에서는 수지상 표면형상의 급격한 성장으로 인하여 광택이 있는 Cu 박막이 형성되지 않고 검붉은 색의 Cu박막이 형성되기 때문에 전류효율이 급격히 감소하는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 광택제를 첨가한 피로인산구리용액으

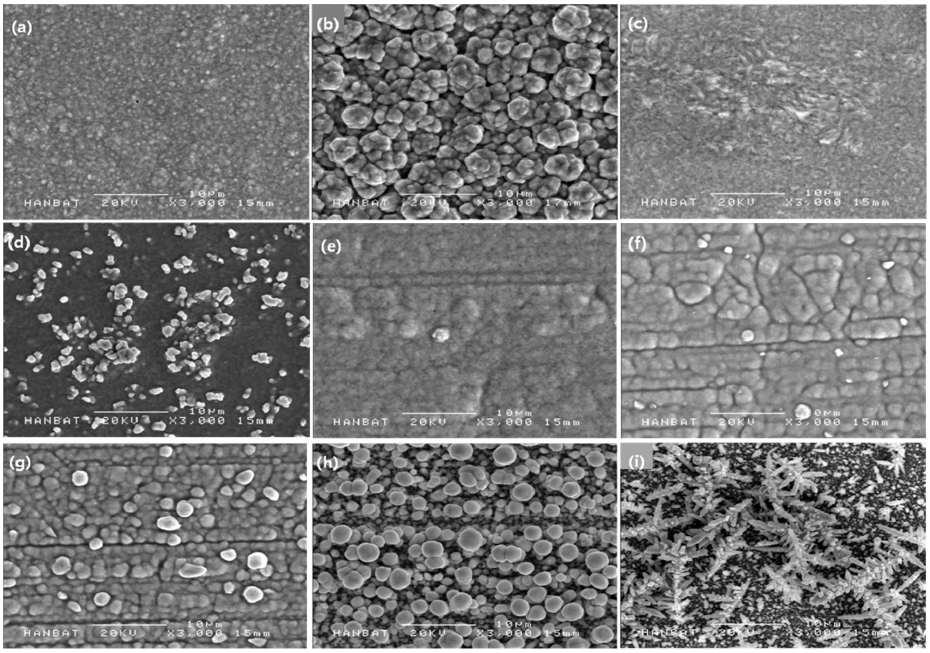

Fig. 3. Dependence of surface morphology on current density in Cu thin films electrodeposited at 55°C: (a) 5 mA/cm^2, (b) 10 mA/cm^2, (c) 15 mA/cm^2, (d) 20 mA/cm^2, (e) 30 mA/cm^2, (f) 40 mA/cm^2, (g) 60 mA/cm^2, (h) 80 mA/cm^2, and (i) 100 mA/cm^2.

로부터 50~60°C에서 도금한 Cu 박막의 경우 광택이 있는 Cu 박막을 얻을 수 있는 최적의 전류밀도로 제시한 20~60 mA/cm^{2}의 결과와도 일부 전류밀도(20 mA/cm^2)에서 일치하나,[6] 본 연구에서 얻은 광택이 있는 Cu 박막을 제조할 수 있는 5~20 mA/cm^{2}의 전류밀도 구간과의 차이는 도금용액 내 Cu 이온 농도(피로인산동, $Cu_2P_2O_7{\cdot}4H_2O$) 및 피로인산칼리($K_4P_2O_7$) 농도, 광택제인 첨가제, pH의 차이로 인하여 일부 영향을 받았다고 판단된다. 그러나 가장 중요한 요인은 도금 용액의 온도로서 본 연구의 경우 상온에서 도금을 행하였기 때문에 광택이 있는 Cu 박막을 제조할 수 있는 전류밀도의 구간이 5~20 mA/cm^2 범위로 감소하였다고 판단된다. 또한 황산구리 용액으로부터 상온에서 전기도금 된 Cu의 경우, 전류밀도 변화(5~20 mA/cm^2)에 상관없이 무광택 granule 형상의 표면이 관찰되었으며,[5] 도금용액을 구성하는 음이온의 종류가 전기도금 된 Cu의 표면형상에 영향을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 3은 피로인산구리 도금용액으로부터 55°C에서 전기도금 된 Cu 박막에 대하여, 음극에 가해지는 전류밀도가 표면형상에 미치는 영향을 나타낸다. 55°C의 용액 온도와 5 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 전기도금을 한 경우, Cu 박막은 상온에서와 마찬가지로 nodule 형상의 표면구조를 나타내고 있다. 10 mA/cm^{2}의 전류밀도의 경우 조대한 다각형 입자 형상을 나타내지만, 15 mA/cm^{2}의 경우 nodule과 다각형 형상을 나타내었다. 20 mA/cm^{2}의 전류밀도의 경우 매끄러운 표면에 다각형 입자가 성장하는 형상을 나타낸다. 한편 30~60 mA/cm^{2}의 전류밀도의 범위에서는 줄무늬와 구형입자 형상을 나타내며, 80 mA/cm^{2}에서는 크거나 작은 구형입자 형상을 관찰할 수 있으며, 100 mA/cm^{2}에서는 수지상 형상이 관찰되었다. 따라서 55°C의 도금용액에서 전기도금을 한 경우 표면형상은 전류밀도가 증가함에 따라 nodule 형상(5 mA/cm^2) → 조대한 다각형 형상(10 mA/cm^2) → 매끄러운 표면 위에 다각형 입자 형상(15~20 mA/cm^2) → 줄무늬 및 구형입자 형상(30~60 mA/cm^2) → 구형입자 형상(80 mA/cm^2) → 수지상 형상(100 mA/cm^2)으로 다양하게 변화함이 관찰되었다. Fig. 3의 전류밀도 변화에 따른 표면 형상의 변화를 Fig. 1(a)에서 55°C의 도금용액에서 전기도금 된 Cu 전류효율과 비교하면, 5~60 mA/cm^{2}의 전류밀도 구간에서는 광택이 있는 Cu 박막이 형성되는 전류밀도 범위로서 Cu 박막의 표면 형상이 nodule 형상(5 mA/cm^2), 조대한 다각형 형상(10 mA/cm^2), 매끄러운 형상(15~20 mA/cm^2), 줄무늬 및 구형입자 형상(30~60 mA/cm^2)과 같이 다양한 표면형상이 관찰되었다.

이러한 전류밀도 범위에서는 90% 이상의 높은 전류효율이 측정되지만, 80~100 mA/cm^{2}의 전류밀도 구간에서는 검붉은 색의 구형입자 표면형상(80 mA/cm^2)과 수지상의 표면형상(100 mA/cm^2)의 급격한 성장으로 인하여 광택이 있는 Cu 박막이 형성되지 않기 때문에 전류효율이 급격히 감소하는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 광택제를 첨가한 피로인산구리도금에서 최적의 전류밀도로 제시한 20~60 mA/cm^{2}의 결과와도 상당히 일치하며,[6] 본 연구에서 광택이 있는 Cu 박막을 제조할 수 있는 5~60 mA/cm^{2}의 전류밀도 구간 중에서 5~15 mA/cm^2 전류밀도의 구간의 차이는 도금용액 내 Cu 이온 농도(피로인산구리, $Cu_2P_2O_7{\cdot}4H_2O$) 및 피로인산칼리($K_4P_2O_7$) 농도, 광택제인 첨가제, pH의 차이에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 4와 Table 2는 피로인산구리 도금용액으로부터 상온과 55°C에서 전기도금 된 Cu 박막에 대하여, 음극에 가해지는 전류밀도가 XRD 피크에 미치는 영향 및 grain 크기 측정 결과를 나타낸다. 상온과 55°C에서 전기도금 된 Cu의 경우, 모두에서 강한 (111) 피크가 관찰되고 있다. 따라서 본 연구의 피로인산구리 용액에서 전기도금 된 Cu의 경우 (111) 피크가 주된(dominant) 피크인 동시에 우선 방향(preferred orientation) 임을 알 수 있다. 특히 55°C 및 30 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 전기도금 된 Cu의 경우 다른 전류 밀도에 비하여 매우 강한 (111) 피크 강도를 나타냈다. 본 그룹에 의해 보고된 황산구리 용액을 사용하여 전기도금 된 Cu 논문의 경우, 전류밀도의 변화에 따라 우선방향은 (220)로 관찰되었다.[5] 따라서 전기도금 된 Cu의 미세조직은 도금용액 중의 음이온의 종류에 강하게 의존하는 것을 알 수 있다. 피로인산구리 도금용액으로부터 상온과 55°C에서 전기도금 된 Cu의 주된 피크들로 관찰된 FCC(111)과 FCC(222)로부터 Sherrer 공식을 이용하여 계산된 평균 결정립의 크기는 Table 2에서와 같이 41~81 nm(상온)와 54~81 nm(55°C)의 크기를 갖는 것으로 각각 측정되었다. 결정립의 크기는 전류밀도와 도금용액의 온도 변화에 따라 어떠한 경향을 나타내지는 않는 것으로 관찰되었다.

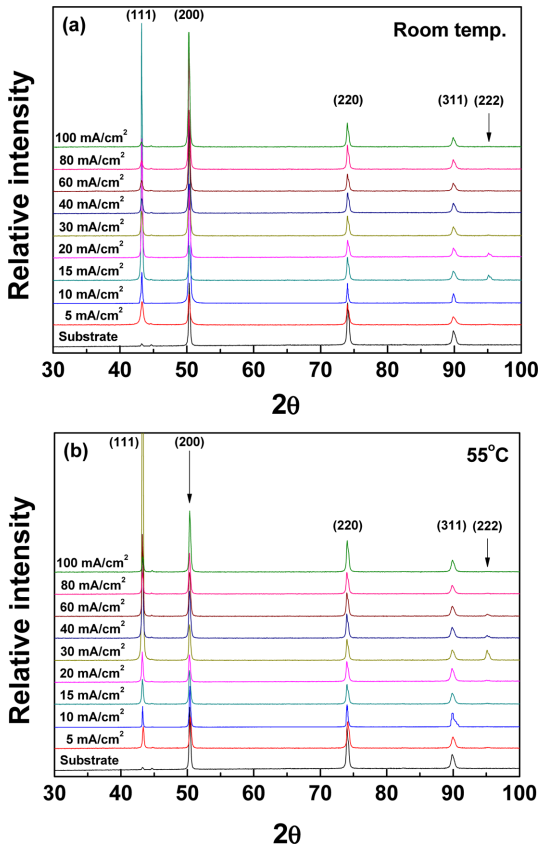

Fig. 4. XRD patterns of Cu thin films as a function of current density (a) room temp. and (b) 55°C.

Table 2. Dependence of grain size of Cu thin films electrodeposited at room temperature and 55°C on current density

Current density	Grain size (nm) of each peak			
	R.T.		55°C	
	FCC (111)	FCC (222)	FCC (111)	FCC (222)
5	41	-	66	-
10	78	-	78	-
15	43	78	68	-
20	81	78	71	-
30	61	-	81	54
40	53	-	74	62
60	49	-	74	59
80	57	-	68	45
100	59	-	68	-

Fig. 5는 상온과 55°C의 피로인산구리 도금용액으로부터 전기도금 된 Cu에서, 도금용액의 pH 변화가 전류효율 및 잔류응력에 미치는 영향을 나타낸다. Fig. 5(a)에서 관찰할 수 있는 것과 같이 상온에서 전기도금을 하는 경우, pH 8, pH 8.5, pH 9, pH 10.2, pH 10.5에서 전류효율은 거의 100% 를 나타내었으며, pH 9.5에서는 약 95%, pH 10과 pH 11에서는 약 91%를 나타내었다. 또한 55°C에서 전기도금을 하는 경우, pH 11에서 약 95%의 전류효율 외에는 모두 약 99% 정도로 측정되었다. 따라서 상온보다는 55°C에서 전기

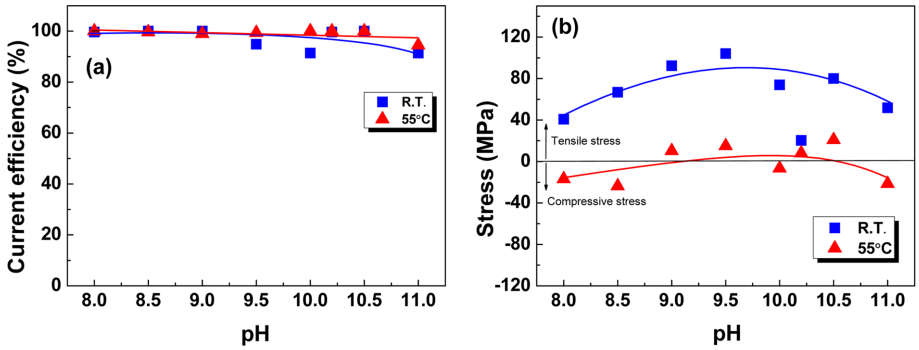

Fig. 5. Dependence of current efficiency and residual stress of Cu thin films on current density at room temperature and 55°C: (a) current efficiency and (b) residual stress.

도금을 하는 경우 다소 높은 전류효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다. Fig. 5(b)에서 관찰할 수 있는 바와 같이, 상온에서 전기도금 된 Cu 박막의 잔류응력 값은 모두 인장응력 값("+") 을 나타내었다. pH 9.5에서 104 MPa의 최대 잔류응력을 나타내었으며, pH 9.5에서 pH 8.0으로 낮아지거나 혹은 pH 11로 높아지는 경우 잔류응력은 각각 약 41 MPa와 약 52 MPa로 낮아지는 경향을 나타내었다. 즉 상온에서 도금하는 경우 pH 변화에 따라 약 41 MPa~약 104 MPa의 인장응력을 나타내고 있음을 관찰할 수 있다. 그러나 55°C에서 전기도금 된 Cu 박막의 잔류응력 값은 pH 값이 8.0과 8.5로서 낮거나 11로서 높은 경우 압축응력 값("–")을 나타내었으며, 중간 pH인 9.0~10.5까지는 인장응력 값을 나타내었다. 55°C에서 전기도금 된 Cu의 경우, pH에 따라 약 –23 MPa의 압축응력으로부터 약 21 MPa의 인장응력으로 변화를 나타내었다. 따라서 Fig. 5(a)로부터 전기도금용액 pH 변화와 도금온도의 경우 전류효율에 약간의 영향만을 미치지만, Fig. 5(b)로부터 pH 변화와 도금온도의 경우 Cu 박막의 잔류응력 값에는 상당한 영향을 미침을 알 수 있다. 공업용 혹은 장식용 분야 용으로 쓰이는 전기도금Cu의 경우, 약 –40 MPa(압축응력)~약 55 MPa(인장응력)의 응력분포를 나타낸다고 보고 되었고,[13] 전기도금 Cu의 잔류응력은 음이온의 종류, 화학성분, 전류 밀도, 도금용액의 온도, 불순물, 첨가제에 의존한다고 보고되었다.[14-16] 본 연구에서 피로인산구리 도금용액으로부터 상온에서 도금된 Cu의 경우 pH 변화에 따라 모두 인장응력을 나타내었지만, 55°C에서 도금된 Cu의 경우 pH 변화에 따라 압축응력(약 –23 MPa)으로부터 인장응력(약 21 MPa)의 응력변화를 나타내었다. 따라서 전기도금 된 Cu의 경우, 상온에서 도금되는 경우 전류밀도 및 pH에 관계없이 인장응력을 나타내었으며, 55°C에서 도금된 Cu의 경우 pH 변화에 따라 응력이 압축응력 혹은 인장응력으로 변화함을 알 수 있었다. 약 0 MPa~약 –23 MPa의 응력은 압축응력 구간에서 상기에 보고된 결과와[13-16] 잘 일치함을 보여주고 있다.

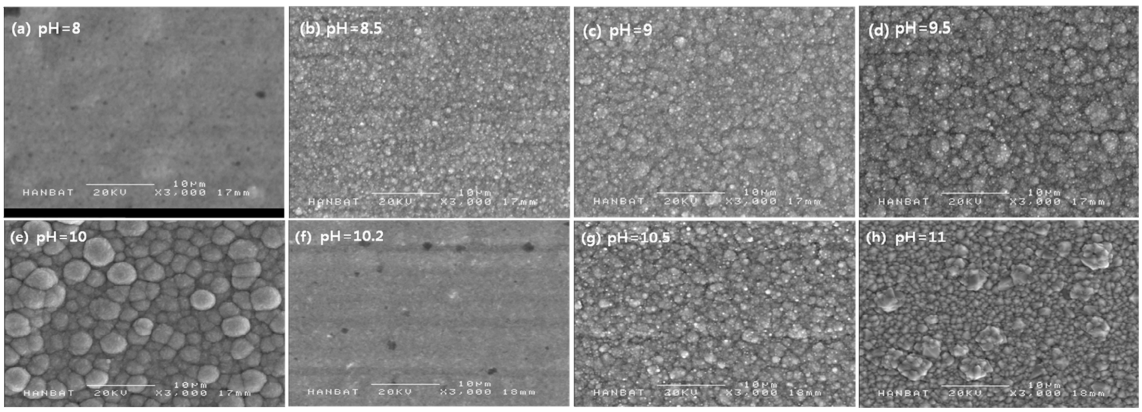

Fig. 6. Dependence of surface morphology on solution pH in Cu thin films electrodeposited at room temperature.

또한 황산구리 용액으로부터 상온에서 전기도금에 의해 얻어진 Cu의 경우, pH 변화에 따라 약 10 MPa~약 20 MPa 사이의 비교적 낮은 인장응력이 측정되었으며,[5] 도금용액 내에 있는 음이온의 종류가 전기도금된 Cu의 잔류응력에 매우 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

Fig. 6에 표면형상에 미치는 도금용액 pH의 영향을 나타내었다. pH가 8인 경우 매끄러운 표면 형상을 나타내지만, pH가 8.5에서 9.5까지의 범위에서는 nodule 형상의 표면을 나타내었다. pH 10에서는 구형에 가까운 표면형상을 나타내나, pH 10.2에서는 pH 8과 유사한 표면형상을 갖고 있으며 pH 10.5와 pH 11에서는 nodule 형상과 다각형 형상을 각각 나타내었다. 따라서 상온에서 pH가 증가함에 따라 매끄러운 형상 → nodule 형상 → 구형 형상 → 매끄러운 형상 → nodule 형상 → 다각형 형상의 다양한 표면 형상을 나타냄을 관찰할 수 있다.

Fig. 7은 피로인산구리도금용액으로부터 55°C에서 전기도금 된 Cu의 경우, 전기도금용액의 pH가 표면형상에 미치는 영향을 나타낸다. pH가 8~8.5인 경우 Fig. 6(a)의 매끄러운 표면 형상과는 달리 다각형 형상의 표면 형상을 나타내지만, pH가 9에서는 줄무늬와 nodule 형상을 나타낸다. 9.5~10에서는 구형 형상에 가까운 표면 형상을 나타내고, pH 10.2에서는 다각형에 가까운 표면형상을 나타내고 있음을 관찰할 수 있다. pH 10.5와 pH 11에서는 구형 형상과 다각형 형상을 각각 나타내었다. 따라서 55°C에서 pH가 증가함에 따라 다각형 형상 → 줄무늬와 nodule 형상 → 구형 형상 → 다각형 형상 → 구형 형상 → 다각형 형상의 다양한 표면 형상을 나타냄을 관찰할 수 있다. 따라서 Fig. 6과 7로부터, 피로인산구리 도금용액으로부터 상온 및 55°C에서 전기도금 된 Cu의 경우, 모두 pH의 변화뿐만 아니라 도금용액 온도에 따라 다양한 표면을 나타내지만, 어떤 일정한 경향을 갖고 있지는 않은 것으로 판단된다. Fig. 6과 Fig. 7에서 도금온도 및 pH 변화에 따라 나타나는 표면 형상은 수지상 형상이 아닌 매끄러운 형상, nodule 형상, 구형 형상, 다각형 형상, 혹은 줄무늬와 nodule 형상 중 한

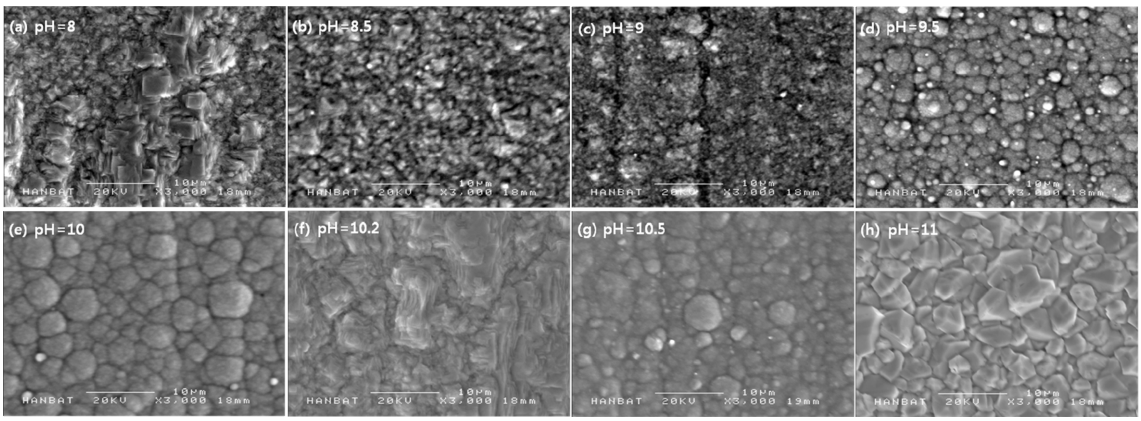

Fig. 7. Dependence of surface morphology on solution pH in Cu thin films electrodeposited at 55°C.

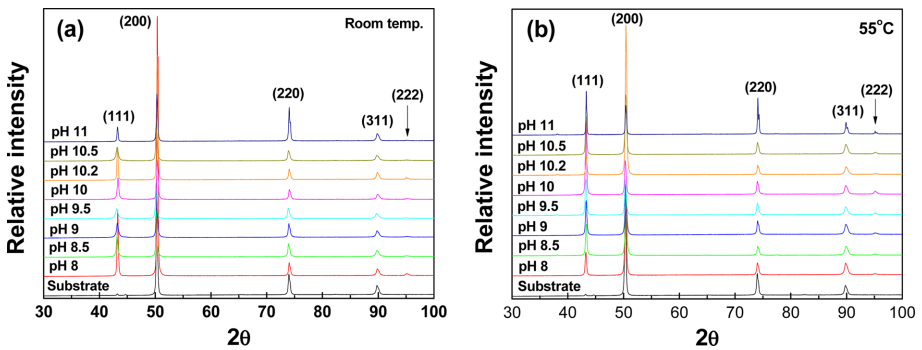

Fig. 8. XRD patterns of Cu thin films as a function of solution pH (a) room temp. and (b) 55°C.

가지 형상으로서 이는 90% 이상의 높은 전류효율을 나타내는 표면형상들이며 Fig. 1(a)의 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 8은 피로인산구리도금용액으로부터 상온과 55°C에서 전기도금 된 Cu 의 경우, 도금용액의 pH가 XRD 피크에 미치는 영향을 나타낸다. 상온과 55°C에서 전기도금 된 Cu의 경우, pH의 변화에 관계없이 모두에서 강한 (111) 피크가 관찰되고 있다. 따라서 본 연구의 피로인산구리 용액에서 전기도금 된 Cu에서 (111) 피크가 주된 피크이며 우선방향임을 알 수 있으며, 도금온도 및 pH가 높을수록 (111) 피크의 강도가 강해지는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 특히 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 도금용액의 온도가 상온인 경우에는 pH 8과 55°C인 경우에는 pH 10에서 (111) 피크의 값이 최대치를 나타내었다. 황산구리 용액을 사용하여 전기도금 된 Cu 논문의 경우, pH 변화에 따라 우선방향은 (220)로 관찰되었으며,[5] pH의 증가에 따라 (220)의 강도는 증가하였다. 따라서 전기도금 된 Cu의 미세조직은 도금용액 중의 음이온의 종류에 강하게 의존하는 것으로 판단된다. 피로인산구리 도금용액으로부터 상온과 55°C에서 전기도금 된 Cu의 dominant 피크들인 FCC(111)과 FCC(222)로부터 계산된 평균 결정립의 크기는 Table 3에서와 같이 31~84 nm(상온)와 40~85 nm(55°C)의 크기를 갖는 것으로 각각 측정되었으며, pH 변화와 도금용액의 온도 변화에 따른 경향은 관찰되지 않았다.

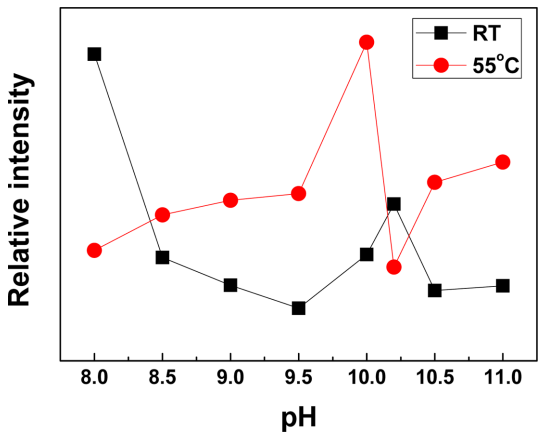

Fig. 9. Intensity change of (111) peak as a function of solution pH and electrodeposition temperature.

Table 3. Dependence of grain size of Cu thin films electrodeposited at room temperature and 55°C on solution pH

pH	Grain size (nm) of each peak			
	R.T.		55°C	
	FCC (111)	FCC (222)	FCC (111)	FCC (222)
8	66	40	59	40
8.5	50	39	58	39
9	43	31	59	50
9.5	36	31	61	55
10	55	36	57	44
10.2	66	59	63	43
10.5	42	37	63	41
11	74	84	85	41

4. 결 론

피로인산구리용액에서 전기도금공정을 이용하여 상온과 55°C에서 Cu 박막을 제조하였다. 전류밀도, 도금용액온도, pH의 변화가 전류효율, 잔류응력, 표면형상 및 미세조직에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 전류효율은 상온과 55°C에서 도금하는 경우 전류밀도가 증가함에 따라 감소하였으나, 도금용액의 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Cu 박막의 표면형상이 수지상으로 형성되기 때문에 전류효율이 급격히 감소하는 것으로 판단된다. 도금 된 Cu 박막의 스트레스는 상온에서는 전류밀도 증가에 따라 감소하여 60 mA/cm^2 이상에서는 거의 zero 응력에 근접하였다. 55°C에서 도금하는 경우 전류밀도에 관계없이 약 40 MPa이하의 낮은 응력을 나타내었다. pH 변화에 따른 Cu 박막의 잔류응력은 상온에서 전기도금 하는 경우 최소 41 MPa로부터 최대 104 MPa의 범위를 나타냈으며, 55°C에서 도금을 하는 경우 –23 MPa로부터 21 MPa의 범위를 나타내었다. pH 9.5에서 상온 및 55°C에서 제조된 Cu 박막이 최대 잔류응력 값을 나타내어 잔류응력은 전류밀도 보다는 pH에 영향을 많이 받는 것으로 관찰되었다. 상온과 55°C에서 제조된 Cu 박막의 경우, (111) 피크들로 구성되어 있으며, 특히 55°C, 30 mA/cm^{2}에서 제조된 Cu 박막의 경우 (111) 피크의 강도가 매우 강하게 나타나는 특징을 나타내었다.

참고문헌

1. 한국전자 회로산업협회, 한국의 전자회로기판 산업현황 (2007).
2. 산은경제연구소, PCB 산업의 최근 동향과 발전방안 (2007).
3. 이장은, 인쇄회로기판(PCB) 시장의 변화 방향과 발전전략, 산업이슈, 68 (2011).

4. 홍순관, 플렉서블 PCB, 홍능과학출판사 (2006).
5. D.-Y. Shin, D.-Y, Park, B.-K. Koo, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **42(4)**, 145-151 (2009).
6. 염희택, 이주성, 도금・표면 처리, 문운당, pp.149-162 (2005).
7. D.-Y. Park, K. S. Park, J. M. Ko, D.-H. Cho, S. H. Lim, W. Y. Kim, B. Y. Yoo, and N. V. Myung, *J. Electrochem. Soc.*, **153(12)**, C814-C821 (2006).
8. J. W. Dini, Electrodeposition-The Materials Science of Coatings and Substrates, Noyes Publ. Park Ridge, NJ, 1993, ch.9, p. 279; ch. 11, p. 331.
9. B.-Z. Lee and D. N. Lee, *Acta Mater.*, **46**, 3701 (1998).
10. K.-N. Tu, J. W. Mayer, and L. C. Feldman (Eds.), Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists, Macmillan Publishing Company, New York, New York, Chap. 4 (1992).
11. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction 2nd ed. p.102, Addison-Wesley Pub. Co., INC (1978).
12. M. Schlesinger and M. Paunovic, Modern Electroplating, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., pp.63-103 (2000).
13. W. H. Safranek, The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, 2nd ed., American Electroplaters and Surface Finishers Soc., Orlando, FL, (1986).
14. V. A. Lamb and D. R. Valentine, *Plating*, **52**, 1289 (1965).
15. V. A. Lamb and D. R. Valentine, *Plating*, **53**, 86 (1966).
16) V. A. Lamb, C. E. Johnson, and D. R. Valentine, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 291C, 341C, 381C (1970).